

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-310401

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

)Int.Cl.

C01B 3/04
B01J 21/06
B01J 23/06
B01J 35/02

)Application number : 09-124703

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

)Date of filing : 30.04.1997

(72)Inventor : ONO TAKASHI

SHIRATORI NOBUYUKI

MATSUOKA HIDEO

) SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYST AND HYDROGEN PRODUCTION USING THE SAME

)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a semiconductor photocatalyst which has high hydrogen generation efficiency by photodecomposition of water and is not photodecomposed at all and can use visible light and infrared light as well as ultraviolet light and can be continuously used.

SOLUTION: Semiconductor particles having $\leq 1 \mu\text{m}$ particle size of titanium oxide, cadmium sulfide or the like containing 0.5 to 5 wt.% platinum are capsuled to ≤ 2 wt.% coating quantity by a polymer of a vinyl monomer such as acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and vinyl acetate, or a polymer of polyvinyl potassium sulfite-chitosan or polyvinyl potassium sulfite-methyl glycol chitosan to obtain the objective semiconductor photocatalyst. The semiconductor photocatalyst is dispersed in water by 0.05 to 1 wt.% in a closed system and is irradiated with light such as sunlight, a mercury lamp, a xenon lamp, and a tungsten lamp, causing hydrogen and oxygen to be generated. The oxygen is removed by an absorbent or a liquid absorbent, allowing the hydrogen to be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Date of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application

reverted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

jection]

ate of requesting appeal against examiner's

ecision of rejection]

ate of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体粒子をポリマーでカプセル化したことを特徴とする半導体光触媒。

【請求項2】 白金を担持した酸化チタン又は硫化カドミウムの粒子をビニルモノマー重合体、またはポリビニル硫酸カリウム-グリコールキトサン或いはポリビニル硫酸カリウム-メチルグリコールキトサンの重合体でカプセル化したことを特徴とする半導体光触媒。

【請求項3】 請求項2に記載のビニルモノマーとしてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレンまたは酢酸ビニルのいずれか1種以上を用いたことを特徴とする半導体光触媒。

【請求項4】 請求項1～3に記載の半導体光触媒の存在下で水に光を照射し、水を光分解することを特徴とする水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、太陽等の光エネルギーを用いて水等を光分解するための半導体光触媒及びこの触媒を用いて水素を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本多、藤嶋らによる、酸化チタン単結晶電極と白金電極を用いた紫外線照射下における水の分解による水素と酸素の発生報告(A.Fujishima, K.Honda; Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1148(1971))以来、酸化チタン粒子やその他の半導体粒子でも白金等を担持することにより、同様の分解反応が起こることが数多く報告されてきた。特に、佐山らは、酸化ニッケル、酸化ルテニウム等を担持した酸化ジルコニウムや酸化タンタル半導体からなる光触媒の存在下で、炭酸塩を溶解した水溶液に光を照射すると水の分解速度が著しく向上することを報告している(K.Sayama, H.Arakawa; J. Photochem. and Photobiol. A: Chem., 77, 243(1994))。

【0003】しかし、これらの方法は、いずれも水素の発生効率が低く、また光触媒が光照射により光溶解し、この溶解を防ぐために、触媒表面を被覆処理すると水素発生機能は全く発現できないこと、及び太陽エネルギーのわずか3%程度を占めるに過ぎない紫外領域の光しか利用できない等の問題があり、半導体粒子を用いた太陽光による水からの水素製造の実用化の目処は全くたっていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題を解決するもので、本発明の目的は、水素の発生効率が高く、触媒の光溶解が全く起こらず、しかも紫外光のみならず、可視や赤外光線も利用でき、連続使用が可能な半導体光触媒を提供すること、及びこの触媒を用いる、水と太陽光とから太陽電池等を経ないで直接、安価で、簡便に水素を製造できる方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を進めた結果、半導体粒子1個、1個を有機高分子でオングストローム単位の厚さで薄く、均一に被覆する、いわゆる半導体粒子をカプセル化することにより、上記課題を一挙に解決できることを見出した。

【0006】すなわち、本発明は半導体粒子をポリマーでカプセル化したことからなる半導体光触媒であって、特に好ましくは、白金を担持した酸化チタン又は硫化カドミウムの粒子をアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、ポリビニル硫酸カリウム-グリコールキトサンまたはポリビニル硫酸カリウム-メチルグリコールキトサン等の重合体でカプセル化したものである。

【0007】さらに、他の本発明としては、上記半導体光触媒の存在下で水に光を照射し、水を光分解することからなる水素の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の半導体を用いる光反応は、半導体の電子の充滿している価電子帯の上端と電子の存在しない空の軌道である伝導帯の下端とのエネルギー差、すなわちバンドギャップ(禁止帯)以上のエネルギーを持つ光が照射されると価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯に電子の欠陥、すなわち正孔が生じ、生成した伝導帯の電子は半導体内部へ容易に移動して水分子や他の分子に電子を渡して還元し、価電子帯の正孔は界面に移動して水分子や他の分子を酸化する反応を利用するものである。このバンドギャップの電位差が1.23Vの水分解の電解エネルギー以上ないと水は水素と酸素に分解されず、また伝導帯の下端の位置が水素発生

のエネルギー準位H+/H2よりも低い場合には水素は発生せず、価電子帯の上端が酸素発生

のエネルギー準位O2/H2Oの位置よりも低くないと酸素は発生しない。

【0009】したがって、本発明に用いることができる半導体は、バンドギャップの電位差が1.23V以上であって、伝導帯の下端の位置が水素発生

のエネルギー準位H+/H2よりも高いものである。このような半導体粒子としては、SrTiO3、TiO2、CdTe、CdSe、Si、CdS、ZnS、Fe2O3、GaAs、GaP、InP、ダイヤモンド粉等を挙げることができるが、特に、アモルファスまたはルチル型のTiO2またはCdSが水素の発生量を多くできるため好ましい。

【0010】この半導体粒子は、粒径の小さい方が水素の発生効率が良く、粒径が1μm以下、特に、0.01μm～0.1μmのものが好ましい。

【0011】この半導体粒子は、そのまま用いることができるが、水素の発生を効率よく行うためには、白金、銀、銅、酸化ニッケル、酸化ルテニウム等を0.1～10重量%の範囲で、特に白金を0.5～5重量%担持して用いることが好ましい。この担持は、含浸法、沈殿法、イオン交換法等、既知の担持方法を用いることができる。

10

20

30

40

【0019】

【0020】

20

30

1) 重合法

40

5

6

| 実験 No. | TiO ₂ 結晶型 | モノマー | 重合開始剤 | 重合率 (%) | ポリマー含有量 (wt%) |
|-----------|-------------------------|-----------|-------|------------|------------------|
| 1 | ルチル | メタクリル酸メチル | AIBA | 3.6 | 0.2 |
| 2 | アナターゼ | スチレン | AIBN | 4.5 | 0.3 |
| 3 | メソフィス | メタクリル酸メチル | 亜硫酸 | 1.8 | 0.1 |
| 4 | メソフィス | メタクリル酸メチル | 亜硫酸 | 6.3 | 0.3 |
| 5 | TiO ₂ 混合物 | メタクリル酸メチル | 亜硫酸 | 18.3 | 1.0 |

(AIBA: 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、AIBN: アゾビスイソブチロニトリル)

【0024】2) コロイド滴定法

上記の白金担持のルチル型酸化チタン、白金担持のルチル型酸化チタンに白金担持アモルファス型酸化チタンを3重量%添加した混合物及び硫化カドミウムを、それぞれ1.0g、1/400NのPVSK水溶液15mlに分散させ、酢酸を添加してpHを4.0に調整し、1時間以上攪拌した。その後、1/200NのGCHで、急激にコロイドの凝集が生じる点まで逆滴定し、分別、乾燥した。これらのカプセル化物のポリマー含有率の測定結果を表2に示した。

【0025】また、これらを走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真により観測した結果、粒子の被覆状態も、分散状態も良好であった。

【0026】

【表2】

| 実験 No. | 半導体粒子の 種類 | ポリマー含有量 (wt%) |
|-----------|----------------------|------------------|
| 6 | ルチルTiO ₂ | 0.5 |
| 7 | TiO ₂ 混合物 | 1.0 |
| 8 | CdS | 1.1 |

【0027】水素発生評価試験

上記で得られたカプセル化された半導体光触媒0.2gを、石英フラスコ中の0.28mol/lの炭酸ナトリウム水溶液300mlに加えてマグネチックスターラーで懸濁させ、500Wキセノンランプ (ウシオ電機 (株) UXL-500D) を用いて光照射した。経時的に、発生水素 (ml) をマイクロビュレット及びガスクロマトグラフィー (カラム: モレキュラーシーブ5A、キャリアガス: アルゴン、検出器: TDC、60°C) で測定した。

【0028】また、比較のために、白金担持ルチル型酸化チ

10 * 化チタン (実験No.9)、同アナターゼ型酸化チタン (実験No.10)、アモルファス型酸化チタン (実験No.11) および同硫化カドミウム (実験No.12) で、ポリマーによるカプセル化を行わなかった半導体粒子についても、同様の方法で水素を発生させた。

【0029】これらの結果を、表3に示した。なお、表3中の水素発生量はmlで、累積量であり、また実験No.はカプセル化のものと同じである。

【0030】

【表3】

| 実験 No. \ 照射時間 | 60分 | 120分 | 180分 | 240分 | 300分 |
|---------------|-----|------|------|------|------|
| 1 | 1.3 | 3.0 | 4.0 | 5.3 | 6.2 |
| 2 | 1.2 | 2.8 | 3.7 | 5.0 | 6.0 |
| 3 | 3.8 | 6.2 | 8.3 | 9.2 | 9.7 |
| 4 | 4.7 | 7.2 | 9.3 | 11.2 | 13.0 |
| 5 | 0.8 | 2.2 | 3.3 | 3.8 | 4.2 |
| 6 | 4.3 | 7.0 | 8.8 | 10.5 | 11.5 |
| 7 | 0.8 | 2.2 | 3.3 | 3.8 | 4.2 |
| 8 | 5.8 | 8.7 | 10.8 | 12.8 | 14.3 |
| 9 | 0.4 | 1.2 | 1.5 | 2.0 | 2.0 |
| 10 | 0.5 | 1.3 | 2.0 | 2.5 | 2.5 |
| 11 | 3.7 | 5.7 | 7.2 | 8.0 | 8.5 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

【0031】これらの結果から、カプセル化した半導体光触媒は、カプセル化していないものに比べて (No.1, 5, 6, 7: No.9, No.2: No.10, No.3, 4: No.11, No.8: No.12)、多くの水素を、発生させることができることが分かる。